

討22

乾性硫化水素ガス中における鋼の脆化

東京瓦斯(株)技術研究所 ○笹原晃明 木村徹
榎本三枝子

1. 緒言

湿潤硫化水素による、いわゆる硫化物応力腐食割れについては、古くから多くの研究が行われ、脆化の本質もかなり解明されて来ている。硫化物応力腐食割れを防止する方法としては、NACEから鋼の硬さをHRC ≤ 22 とすることが勧告されているが、環境からH₂O、H₂Sの双方、または一方を除去することによっても防止が可能であることは言うまでもない。しかし、H₂S、H₂Oをどのレベルまで抑えれば防止できるのかについては、LPG設備等に関連して工業的には重要な意味を持っているにもかかわらず、まだ十分には明確にされていない。

本研究では、水分の許容量を求めの試験の手初めとして、硫化物応力腐食割れ感受性が異なる3.5% Ni鋼、HT-80、X-65、X-60、STPY-41の5鋼種について、乾性硫化水素中の挙動について調べたが、McIntyre¹⁾、Kern²⁾等の研究でも指摘されているように、乾性硫化水素中でも脆化する場面があることが明らかとなったので、比較のために行、た湿潤硫化水素中の結果、陰極チャージ試験の結果と合わせて報告する。

2. 試験方法

2-1. 供試材

試験に用いた材料は、市販の3.5% Ni鋼、HT-80、API-5LX-X65、X-60およびSTPY-41の5種の鋼で、その化学成分とAs-received時のヴィッカーズ硬さは表1の通りである。

表1. 供試材の化学成分 (wt%)

鋼種	成分	C	Ni	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	as-received 時の硬さ Hv
3.5% Ni鋼		0.10	3.47	0.25	0.61	0.007	0.005				181
HT-80		0.13		0.26	0.84	0.013	0.005	0.24	0.48	0.43	283
X-65		0.17		0.38	1.32	0.019	0.009	0.07	0.10		180
X-60		0.14		0.36	1.19	0.028	0.014	0.12	0.10		176
STPY-41		0.19		0.31	0.76	0.023	0.019				152

2-2. 試験片

試験片としては、上記材料からL方向に4mmφの平行部を持つ長さ232mmのものを切り出し、950°C、1時間保時から水焼入れをした後、焼戻し温度を変えることにより種々の硬さに調整したものをを用いた。

2-3. 試験方法

試験は全て文献3)の定歪速度引張試験法に準じて行ない、歪速度は 10^{-6} sec^{-1} とした。

1) 乾性硫化水素ガス中試験

写真1のようなガラス製セルにアセトンで洗浄した試験片を装着し、高純度N₂ガスで系内を十分パージした後、一旦真空に引き、次に硫化水素を供給した。用いた硫化水素は99.99% (水分保証値2 ppm以下)のもので、当初はP₂O₅へ通して脱水したものをを用いたが、脱水しないものと有意差が認められたいことが明らかとなって以後はボンベから直接セルへ供給した。なお、硫化水素の供給は2日に

1回1時間(約2ℓ)とし、それ以外の間は約0.5 kg/cm²Gで密閉した状態に保持したが、その間の硫化水素の減少は検知できない程度であった。そして、この方法で一定期間硫化水素に暴露した後、定歪速度引張試験に供した。

2) 湿潤硫化水素ガス中試験

約40°Cの温湯を通した高純度N₂ガスをセルに供給することにより、試験片表面にわずかに水滴を結露させた後、1)と同じ周期で硫化水素を供給した。

3) 陰極チャージ試験

陰極チャージ試験はAs₂O₃を50 mg/l添加したpH7.0のリン酸塩緩衝液を用いて白金板を陽極とする陰極電解法で行った。液温は26±1°C、電流密度は0.2 A/cm²とし、無負荷で24時間の水素チャージをした上で定歪速度引張試験に供した。

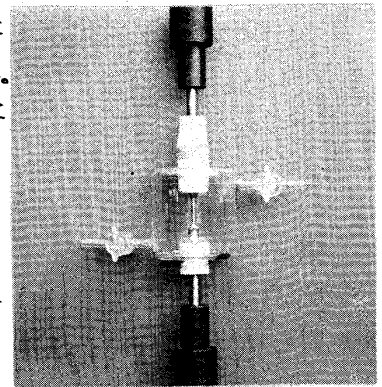


写真1. 試験セル

3. 試験結果

3-1. 定歪速度引張試験法の評価

水素応力割れ試験を定歪速度引張で行う方法はまだまだあまり一般的とは言えないので、この方法が試験の目的に合致しているか否かをあらかじめ検討した。図1から、X-65、X-60、S TPY-41は夫々Hv=260、265、250以下の硬さの下では水素応力割れ感受性を示さないこと、3.5% Ni鋼は硬さに関係なく水素応力割れ感受性を有することが明らかであると共に、定歪速度引張試験法が水素応力割れ感受性、特にその硬さ依存性の評価に極めて簡便で有効な試験法であることが分かる。

3-2. 乾性硫化水素ガス中における鋼の脆化に対する暴露時間の影響

図2は乾性硫化水素ガス中における鋼の脆化の経時変化を見たものである。焼入れ材は約14日で最高の脆化度に達するが同じ材料でも軟いものは脆化の進行が緩慢で、例えばHT-80のas received 材(Hv 283)は3週間の暴露でもまだ飽和に達していない。

3-3. 乾性硫化水素ガス中における鋼の脆化度の硬さ依存性

図3は乾性硫化水素ガス中における鋼の脆化に対する硬さの影響をみたものである。3.5% Ni鋼の脆化は硬さに関係なく起こっているが、HT-80、X-65、X-60ではHv 300前後を境としてそれよりも硬い領域でのみ脆化が認められる。3-2で述べたように同じ材料でも軟くなる程脆化の進行が緩慢となるために、暴露時間3週間では時間的にまだ十分でなく、陰極チャージ試験の場合程には明瞭な限界硬さは得られていない。

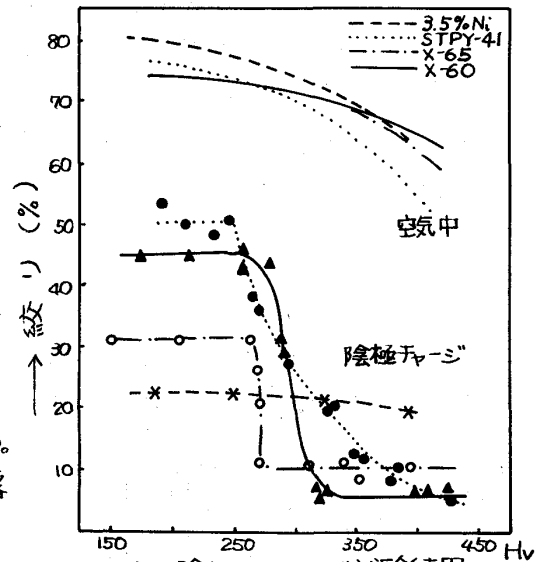


図1. 陰極チャージ試験結果

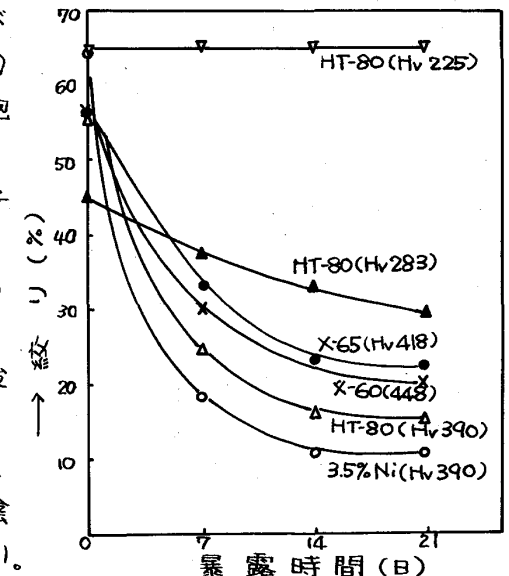


図2. 暴露時間と脆化度の関係

3-4. 破面観察

写真2および写真3は夫々X-60焼入れ材(Hv448)の乾性硫化水素中破断面および陰極チャージ破断面のSEM像である。乾性硫化水素中では初めのうちは写真2(a)のような前オーステナイト粒界割れであるが、後に写真2(b)のような典型的な擬劈開割れへと移行し、最後に亜性破面が現われる。これに対して陰極チャージ破断面では最初から擬劈開破面が現われている。このような違いは3.5% Ni鋼の焼入れ材でも観察されたが、X-65、HT-80では観察されなかった。

写真4は、乾性硫化水素ガス中で全ての硬さ域で脆化が認められた3.5% Ni鋼の各硬さにおける破面の形態を見たものである。硬さの違いによる若干の差は認められるが、いずれも擬劈開破面を呈している。

3-5. 水素吸蔵量

図4は3.5% Ni鋼の乾性硫化水素ガス中破断後の水素吸蔵量と大気中破断後の水素吸蔵量を測定し、その差を図示したものである。

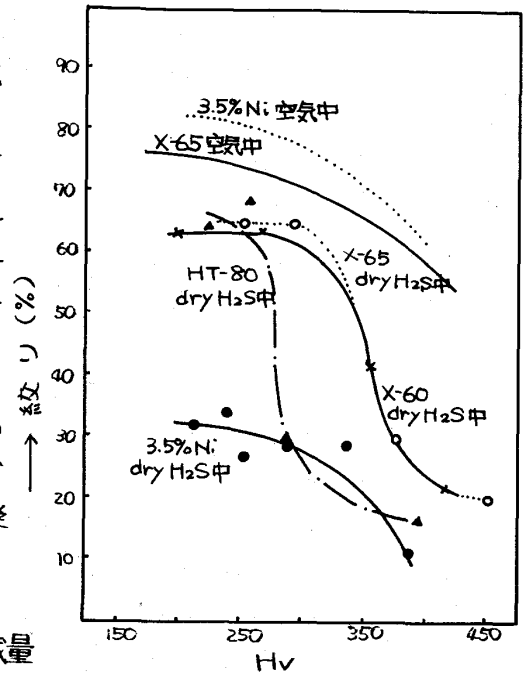


図3. 硬さと脆化度の関係

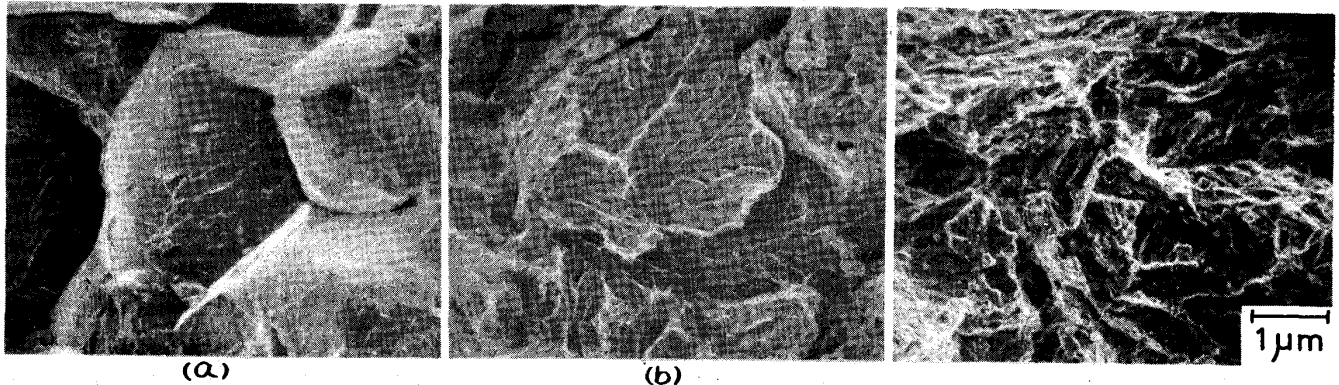


写真2. X-60の乾性硫化水素ガス中の破断面

写真3. X-60の陰極チャージ破断面

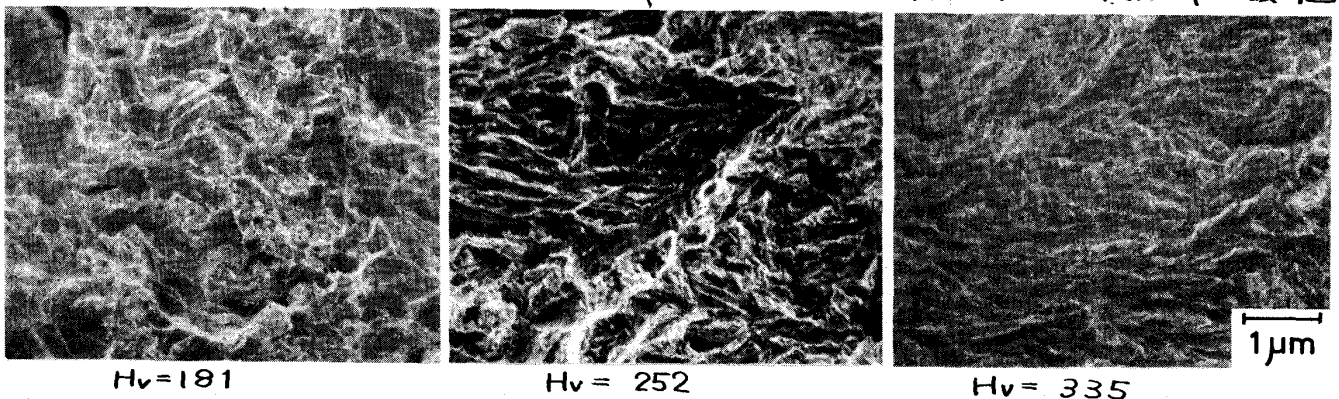


写真4. 3.5% Ni鋼の各硬さにおける乾性硫化水素ガス中破断面

ある。測定に供した部位は破断部から約5mmまでの間であるが、乾性硫化水素ガス中で破断したものは、いずれも大気中で破断したものに比べ高い水素吸蔵量を示した。水素の吸蔵は破断部のごく近傍と試験片の平行部の表層に限られているようで、表層をエメリーパーで落した平行部の試料は、大気中破断部と同じレベルの水素吸蔵量を示した。このような塑性変形の大い破断部に多く吸蔵される現

象は大西等が純水素ガス中の鋼の脆化⁴⁾で得た結果と類似している。また測定された水素量も大西等の測定結果と同じレベルである。

3-6. 表面生成物

乾性硫化水素ガス中に暴露された試験片は鋼種によらず次第に黒味を帯びてきたが、この黒色を帯びた表面のX線回折では、FeSとみなされるX線回折パターンが得られた。このことはMcIntyre¹⁾が述べているように、乾性硫化水素ガス中では $Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2H$ の反応で生成する原子状水素が脆化に寄与していることを示すものであると考えられる。

3-7. 湿潤硫化水素ガス中における脆化

表2は2-3で述べたような湿潤状態の硫化水素ガス中で行った3.5% Ni鋼に関する試験の結果を、空气中、乾性硫化水素ガス中の試験結果と対比させて記したものである。これから、湿潤硫化水素ガス中における脆化が一段と教しいことが明らかであるが、これは破面の様相の点でも大きな違いとなって現われており、乾性硫化水素ガス中では典型的な環状開破面であるのに対し、湿潤硫化水素ガス中では写真5のように水素誘起割れ的な複雑な破面を呈している。

表2. 3.5% Ni鋼の硫化水素による脆化に及ぼす水分の影響 (Hv=215)

環境	破断時間	伸び	絞り
空气中	26 ^{時間} 40 ^分	13.9%	84.2
dry-H ₂ S	17 56	9.4	31.4
wet-H ₂ S	9 55	5.2	3.3

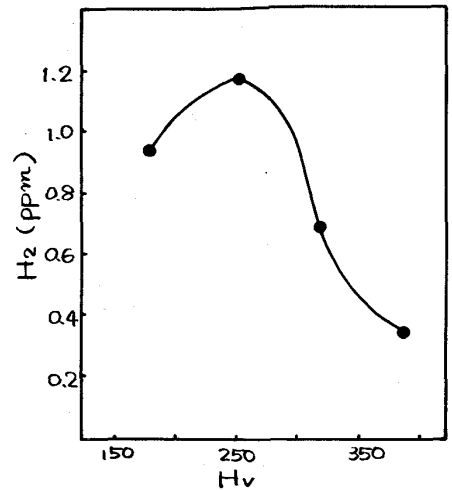


図4. 3.5% Ni鋼の乾性硫化水素ガス中における硬さと水素吸蔵量の関係

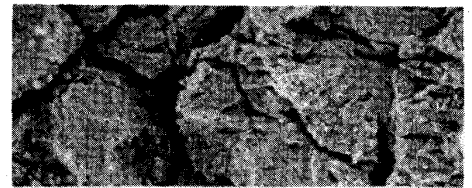


写真5. 3.5% Ni鋼の湿性硫化水素ガス中の破断面

4. 結言

水素応力割れ感受性が異なる3.5% Ni鋼、HT-80、X-65、X-60、STPY-41の乾性および湿潤硫化水素ガス中脆化試験、陰極チャージ水素脆化試験を行って、次の結果を得た。

- 1) 陰極チャージの下では、X-65、X-60、STPY-41は夫々Hv=260、265、250以下では水素応力割れを被らないが、3.5% Ni鋼は全ての硬さ域で水素を吸蔵して脆化することが判明した。
- 2) 乾性硫化水素ガス中ではHT-80、X-65、X-60はHv約300以上で脆化した。一方3.5% Ni鋼は全ての硬さ域で脆化した。また湿潤硫化水素ガス中では一段と教しい脆化が認められた。
- 3) 乾性H₂S中の破断面は陰極チャージ破断面と良く似ているが、湿潤H₂S中破断面とは異なる。
- 4) 乾性硫化水素中に暴露すると、試験片表面にFeSが生成し、原子状水素が吸蔵される。吸蔵量は純H₂中の吸蔵量⁴⁾と同等のレベルであった。

5. 参考文献

- 1) P. McIntyre: SCC and HE of Iron Base Alloys, NACE-5, ed. by R.W. Staehle et al., (1977), p.788 [NACE]
- 2) G.E. Kerns and R.W. Staehle: Scripta Met., Vol.6, p.1189 (1972)
- 3) 川嶋、高野、橋本、下平: 日本金属学会誌, 38, p.247 (1974)
- 4) 大西、千葉、手代木、加賀: 日本金属学会誌, 40, p.650 (1976)